

⑫特許公報(B2) 昭56-31288

⑬Int.Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭⑮公告 昭和56年(1981)7月20日

C 01 G 49/00

7202-4G

C 04 B 35/26

7417-4G

H 01 F 1/34

7303-5E

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑯カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット

⑰特 願 昭 48-31285

⑱出 願 昭 48(1973)3月17日

公 開 昭 49-119900

⑲昭 49(1974)11月15日

⑳発 明 者 石川勝久

東京都港区芝五丁目33番1号日本
電気株式会社内

㉑発 明 者 高見沢秀男

東京都港区芝五丁目33番1号日本
電気株式会社内

㉒出 願 人 日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目33番1号

㉓代 理 人 弁理士 内原晋

㉔特許請求の範囲

1 $\{Ca_{3-y}Y_y\} \{Fe_{2-x}In_x\}$

($Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y}$) O_{12} で表わ
される組成で $2x+y-2z=1$ 式を満足する $x, y,$
 z の値を除いた x, y, z の各々が $0.3 \leq x \leq 0.9,$
 $0.8 \leq y \leq 2.4, 0.05 \leq z \leq 0.7,$ の条件を満
たす範囲で作られる組成をもつことを特徴とする
カルシウム-バナジウム系フェリ磁性ガーネット。25

発明の詳細な説明

本発明はマイクロ波回路素子に用いられるカル
シウム-バナジウム(Ca-V)系フェリ磁性ガー
ネットに関するものである。これら回路素子に用
いられる磁性材料に要求される特性としては、希
望する飽和磁束密度(以下 $4\pi Ms$ と記す)を持ち、
磁気損失が小さく、キュリー点が実用上支障をき
たさない程度に高いことが必要である。磁気損失
は通常強磁性共鳴吸収半値幅(以下 ΔH と記す)
の小さいことが最も必要な条件となる。本発明は
非常に小さい ΔH を持つ材料を提供するものであ
る。

現在マイクロ波材料として最も一般的に使用さ
れているのは Y-Fe ガーネット(YIG)、または
 $4\pi Ms$ を下げるため Al で置換した Y-Fe 系ガー
ネットである。これらの材料は焼成温度が高い、
あるいは Al で置換した場合は ΔH は 35 エルス
テッド以上であり、それ以下の小さい ΔH を得る
ことは難しく低 ΔH 特性を必要とするデバイス等
には不都合な面がある。また Ca-V ガーネット
は低 $4\pi Ms$ にもかかわらずキュリー温度が高いこ
とを特徴としていることは知られているがその
 ΔH は大きく実用には使用しがたいものであつた。
本発明はこれらの欠点を除去し強磁性共鳴吸収半
値幅(ΔH)が非常に小さいという優れた特性を
もつものを提供することを目的としたものである。
15 本発明は $\{Ca_3\} \{Fe_2\} (Fe_{1.5}V_{1.5})O_{12}$ で
表わされる Ca-V ガーネットの()で表わされる
16a 位置に In を、また()であらわされる 24d
位置に Al を、 $\{ \}$ であらわされる 24c 位置に Y
の非磁性イオンを置換することにより ΔH を非常
に小さくし、 $4\pi Ms$ を希望する範囲で制御できる
マイクロ波回路素子用フェライトを提供すること
を可能とするものである。

これらの材料を得るため Ca-V ガーネットの置
換型の $\{Ca_{3-y}Y_y\} \{Fe_{2-x}In_x\}$
($Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y}$) O_{12} 組成に
おいて x, y, z の値がそれぞれ、

$$0.3 \leq x \leq 0.9$$

$$0.8 \leq y \leq 2.4$$

$$0.05 \leq z \leq 0.7$$

を満足する組成範囲内であることを特徴とするも
のである。

以下実施例について詳細に説明する。

まず $\{Ca_{3-y}Y_y\} \{Fe_{2-x}In_x\}$

($Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y}$) O_{12} の組成で
CaCO₃, Y₂O₃, Fe₂O₃, In₂O₃, Al₂O₃,
V₂O₅ の種々の量を秤量し、これを鋼製ボールミ
ルにて混合し、1100℃-4時間仮焼し、圧縮

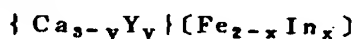
3

4

成型後、各組成に対し ΔH の最も小さくなる最適温度を1200℃～1350℃の間で選り20時間酸素中で焼成を行なった。

ΔH は焼結試料の破碎した断片よりボンド法により直径0.5～1.0mmの球状試料をつくり、9.3 GHzで磁気共鳴吸収曲線を求めその半分に相当する磁場の幅を測定することにより求めた。即ち、末端部分に試料を装着できる短絡試料導波管と短絡位置の調整を可能にした可変短絡導波管をマジックTの2つのアームにとりつけてインピーダンスブリッジを構成し、試料装着部分のマイクロ波磁界に直交するような直流磁界を印加し、スイープさせることによつて短絡導波管内に挿入した球状試料の磁気共鳴による平衡状態からのずれを検出し、これら磁界に対する出力をXYレコーダに記録させることによつてこの半値幅を ΔH として求めた。 $4\pi Ms$ 、キュリー温度は磁気天秤で6000エルステッドで測定した。

実施例 1



第

1

表

試料名	組 成	$4\pi Ms$ (ガウス)	ΔH (エルステッド)	キュリー点 (℃)
1	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{2.5}V_{0.7})O_{12}$	898	19.0	164
2	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{2.25}Al_{0.05}V_{0.7})O_{12}$	812	4.3	159
3	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{2.2}Al_{0.1}V_{0.7})O_{12}$	763	4.2	152
4	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	510	4.0	130
5	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{1.8}Al_{0.5}V_{0.7})O_{12}$	280	5.1	110
6	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{1.6}Al_{0.7}V_{0.7})O_{12}$	103	11.0	92
7	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{1.4}Al_{0.9}V_{0.7})O_{12}$	101	9.1	63
8	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \{Fe_{1.5}In_{0.5}\} (Fe_{1.3}Al_{1.0}V_{0.7})O_{12}$	121	18.0	48

実施例 2

次に $\{Ca_{3-y}Y_y\} \{Fe_{2-x}In_x\}$
($Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y}$) O_{12} の組成において、 $x=0.5$ 、 $z=0.3$ に固定しYの影響を調べるためY置換量 y を0～2.5の範囲で変化させた。以下Y置換量を y と記す。この結果を第2表に示す。 $4\pi Ms$ は $y=0$ のとき290ガウスで y の増加と共に減し、 $y=0.4$ では106ガウスになる。 $y=0.7$ では80ガウスとなりこれより

$(Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y})O_{12}$ 中のAlの置換効果を調べるため $x=0.5$ 、 $y=1.6$ に固定し、Al置換量 Z を0～1.0の範囲で変えた。以下Al置換量を Z と記す。この結果を第1表に示した。 $4\pi Ms$ は $Z=0$ のとき898ガウスで Z の増加と共に減少し $Z=0.9$ では最小値101ガウスを示し更に Z を増加すると、その増加と共に $4\pi Ms$ は増加し121ガウスになる。キュリー温度は $Z=0$ のとき164℃であり、 Z の増加と共にほぼ直線的に減少してゆき、 $Z=0.9$ のとき63℃、 $Z=1.0$ のとき48℃である。 ΔH は $Z=0$ のとき19エルステッドで、 Z の増加と共に減少して、 $Z=0.3$ では最小値 $\Delta H=4.0$ エルステッドを示し、更に Z を増加すると ΔH は増加して $Z=0.7$ では11エルステッドとなり、 $Z=0.9$ では9.1エルステッドとなる。更に Z が増大し、 $Z=1.0$ では18.0エルステッドとなり、 $Z=0$ の場合とほぼ同じ程度となる。これらより、Al置換により ΔH が減少するAl置換の有効範囲は $0.05 \leq Z \leq 0.7$ の範囲である。

y を更に増加すると $4\pi Ms$ はほぼ直線的に増加していき、 $y=2.5$ では1050ガウスになった。キュリー点は $y=0$ の場合50℃で、 y の増加と共に増加し、 $y=2.4$ では154℃になる。 ΔH は $y=0$ のとき60エルステッドで y の増加と共に増加し、 $y=0.4$ では90エルステッドになる。 $y=0.7$ では ΔH は65エルステッドでこれより y を増加していくと $y=0.8$ では12.5エルステッドと急速に減少してゆき $y=1.6$ では $\Delta H=$

5

4.0 エルステッド、 $y = 2.0$ では $\Delta H = 2.6$ エルステッドと最小値を示すが y が更に増加し、 $y = 2.5$ では $\Delta H = 2.5$ エルステッドと大きな値を示すようになる。これらより YIG 系では得られない低 ΔH を得られる範囲は $0.8 \leq y \leq 2.4$ の範囲であり、これらから $0.8 \leq y \leq 2.4$ が Y 置換の有効範囲である。

また $\{Ca_{3-y}Y_y\} \cdot (Fe_{2-x}In_x) \cdot (Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y})O_{12}$ で表わさ

6

れる組成で x, y, z の各々の置換量の値が $2x + y - 2z = 1$ 式を満足する場合、 $4\pi Ms$ はほぼ 0 となりフェリ磁性を示さなくなる。例えば In 置換量、 $x = 0.5$ 、Al 置換量、 $z = 0.3$ の場合は、 $y = 0.6$ の場合に相当し、この場合〔〕で示す 16a 位置と () で示す 24d 位置の Fe イオンが同じとなり反強磁性体となる。この組成では一般に ΔH が異常に大きくなり本発明の目的の特性は得ることができない。

第 2 表

試料名	組 成	$4\pi Ms$ (ガウス)	ΔH (エルステッド)	キュリー点 (℃)
1	$\{Ca_3\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{1.2}Al_{0.3}V_{1.5})O_{12}$	290	60.0	50
2	$\{Ca_{2.8}Y_{0.2}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{1.3}Al_{0.3}V_{1.4})O_{12}$	195	68.0	62
3	$\{Ca_{2.5}Y_{0.4}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{1.4}Al_{0.3}V_{1.3})O_{12}$	106	90.0	70
4	$\{Ca_{2.3}Y_{0.7}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{1.55}Al_{0.3}V_{1.15})O_{12}$	80	65.0	83
5	$\{Ca_{2.2}Y_{0.8}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{1.6}Al_{0.3}V_{1.1})O_{12}$	105	12.5	100
6	$\{Ca_{2.0}Y_{1.0}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{1.7}Al_{0.3}V_{1.0})O_{12}$	175	8.6	106
7	$\{Ca_{1.8}Y_{1.2}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{1.8}Al_{0.3}V_{0.9})O_{12}$	290	6.0	110
8	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	510	4.0	130
9	$\{Ca_{1.0}Y_{2.0}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{2.2}Al_{0.3}V_{0.5})O_{12}$	749	2.6	137
10	$\{Ca_{0.6}Y_{2.4}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{2.4}Al_{0.3}V_{0.3})O_{12}$	990	7.2	154
11	$\{Ca_{0.5}Y_{2.5}\} \cdot (Fe_{1.5}In_{0.5}) \cdot (Fe_{2.45}Al_{0.3}V_{0.25})O_{12}$	1050	21.0	148

実施例 3

次に $\{Ca_{3-y}Y_y\} \cdot (Fe_{2-x}In_x) \cdot (Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y})O_{12}$ 組成の In の置換効果をみるため、 $y = 1.6$ 、 $z = 0.3$ に固定し、In 置換量 x を 0.1 ~ 0.9 範囲で変化させた。以下 In 置換量を x と記す。この結果を第3表に示す。 $4\pi Ms$ は $x = 0.1$ のとき 153 ガウスであり、 x の増加と共に $4\pi Ms$ も増加し、 $x = 0.5$ では最高値 510 ガウスになりさらに x を増加させると逆に減少して $x = 0.9$ では $4\pi Ms$ は 340 ガウスになる。キュリー点は $x = 0.1$ では 179℃であるが、 x の増加と共に減少していき、 $x = 0.7$ では 85℃、 $x = 0.9$ では 60℃、 $x =$

1.1 では 32℃とキュリー点は低くなる。 ΔH は $x = 0.1$ のとき 125 エルステッドであり、 x の増加と共に減少していき、 $x = 0.3$ では 7.5 エルステッドとなり、更に x を増加させるとやはり減少し、 $x = 0.5$ では 4.0 エルステッド、 $x = 0.7$ では $\Delta H = 2.4$ エルステッドと最小値を示し、更に x を増加させると ΔH は大きくなる傾向を示し、 $x = 1.1$ では $\Delta H = 19.0$ エルステッドとなる。また x が 1.1 ではキュリー点がほとんど室温附近で非常に特殊な場合に限り実用は難かしく、このため In 置換の有効な範囲は $0.3 \leq x \leq 0.9$ であ

第 3 表

試料名	組 成	$4\pi M_s$ (ガウス)	ΔH (エルステッド)	キュリー点 (℃)
1	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\}(Fe_{1.9}In_{0.1})(Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	153	12.5	179
2	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\}(Fe_{1.7}In_{0.3})(Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	318	7.5	169
3	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\}(Fe_{1.5}In_{0.5})(Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	510	4.0	130
4	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\}(Fe_{1.3}In_{0.7})(Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	418	2.4	85
5	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\}(Fe_{1.1}In_{0.9})(Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	340	7.3	60
6	$\{Ca_{1.4}Y_{1.6}\}(Fe_{0.9}In_{1.1})(Fe_{2.0}Al_{0.3}V_{0.7})O_{12}$	113	19.0	32

実施例 4

次にCa-VガーネットにY, In, Alの種々の置換組合せの場合の特性例を第4表に示す。この場合においても本発明のCa-V系ガーネット組成物は低 ΔH を示すマイクロ波用フェライトとして極めて有効であることがわかる。

第 4 表

試料名	組	成	4πMs (ガウス)	ΔH (エルステッド)	キュリー点 (℃)
1	*	{Ca _{2.2} Y _{0.5} } {Fe _{1.95} In _{0.05} } (Fe _{1.6} Al _{0.3} V _{1.1})O ₁₂	650	85	182
2	*	{Ca _{1.8} Y _{1.2} } {Fe _{2.0} } (Fe _{1.8} Al _{0.3} V _{0.9})O ₁₂	197	140	223
3	*	{Ca _{1.4} Y _{1.6} } {Fe _{1.0} In _{1.0} } (Fe _{2.3} V _{0.7})O ₁₂	200	18	40
4	*	{Ca _{0.6} Y _{2.4} } {Fe _{1.95} In _{0.05} } (Fe _{1.3} Al _{0.9} V _{0.3})O ₁₂	<80	>200	135
5		{Ca _{2.2} Y _{0.3} } {Fe _{1.3} In _{0.7} } (Fe _{1.6} Al _{0.3} V _{1.1})O ₁₂	250	18	61
6		{Ca _{0.6} Y _{2.4} } {Fe _{1.3} In _{0.7} } (Fe _{2.4} Al _{0.3} V _{0.3})O ₁₂	1150	23	118
7		{Ca _{0.6} Y _{2.4} } {Fe _{1.3} In _{0.7} } (Fe _{1.3} Al _{0.9} V _{0.3})O ₁₂	400	65	108
8	*	{Ca _{2.3} Y _{0.7} } {Fe _{1.7} In _{0.3} } (Fe _{1.55} Al _{0.3} V _{1.15})O ₁₂	159	55	127
9	*	{Ca _{1.6} Y _{1.2} } {Fe _{1.8} In _{0.2} } (Fe _{1.4} Al _{0.7} V _{0.9})O ₁₂	353	28	77
10	*	{Ca _{2.4} Y _{0.6} } {Fe _{1.5} In _{0.5} } (Fe _{1.7} Al _{0.1} V _{1.2})O ₁₂	218	37	100
11	*	{Ca _{1.0} Y _{2.0} } {Fe _{1.3} In _{0.2} } (Fe _{1.9} Al _{0.6} V _{0.5})O ₁₂	105	53	136
12		{Ca _{1.6} Y _{1.2} } {Fe _{1.4} In _{0.6} } (Fe _{1.7} Al _{0.4} V _{0.9})O ₁₂	298	7	65
13		{Ca _{1.8} Y _{1.2} } {Fe _{1.4} In _{0.6} } (Fe _{1.3} Al _{0.6} V _{0.9})O ₁₂	92	10	31
14		{Ca _{1.0} Y _{2.0} } {Fe _{1.4} In _{0.6} } (Fe _{2.1} Al _{0.4} V _{0.5})O ₁₂	656	33	90
15		{Ca _{1.0} Y _{2.0} } {Fe _{1.4} In _{0.6} } (Fe _{1.8} Al _{0.7} V _{0.5})O ₁₂	375	55	49

*印は本発明の組成の範囲外の組成物であることを示す。

11

このようにCa-VガーネットのY, In, Al
の同時置換の $\{Ca_{3-y}Y_y\} \{Fe_{2-x}In_x\}$
($Fe_{1.5+0.5y-z}Al_zV_{1.5-0.5y}$) O_{12} の組成に
おいて $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0.8 \leq y \leq 2.4$, 0.05
 $\leq z \leq 0.7$ の範囲を満足するY, In, Al, Ca, 5

12

Fe, Vを主成分とするカルシウム-バナジウム
系フェリ磁性ガーネット組成物は、低 $4\pi Ms$ で磁
気損失 ΔH が非常に小さくマイクロ波周波数領域
において損失特性の小さい材料を提供可能とする